Über die

Einwirkung von salpetriger Säure

auf einige

ringförmige sekundäre aromatische Basen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Kurt Dragendorff

aus Rostock.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Dem

Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0127

Allgemeiner Teil.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf aromatische Amine ist eine verschiedenartige. Auf primäre Amine wirkt die salpetrige Säure diazotierend, bei Einwirkung derselben auf sekundäre Amine entstehen Nitrosamine, und auch auf tertiäre Amine kann salpetrige Säure unter Einführung einer Nitroso-Gruppe in den aromatischen Kern einwirken. Die diazotierende und nitrosierende Wirkung der salpetrigen Säure sind längst bekannt und untersucht. Dass salpetrige Säure auch Nitro-Gruppen einzuführen im stande ist, ist bisher nicht häufig beobachtet, am öftesten noch bei tertiären Aminen, sehr selten bei sekundären. In der Litteratur finden sich darüber vereinzelte Beispiele, doch ist es bisher nur bei einigen wenigen Versuchen geblieben, ohne die Reaktionen eingehend zu studieren.

Am längsten bekannt ist die nitrierende Wirkung der salpetrigen Säure seit den Untersuchungen Victor Meyer's[1] über die Einwirkung von salpetrigsauren Salzen auf Halogenalkyle, wonach bei den niedrigeren Gliedern Nitrokohlenwasserstoffe entstehen, während bei den höheren schliesslich nur Ester der salpetrigen Säure sich bilden. Einen interessanten Erklärungsversuch für diese Thatsachen, die sich durch folgende Formeln illustrieren lassen:

[1] Ber. 5, 400.

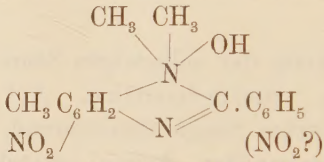
$$CH_3J + AgNO_2 = CH_3.NO_2 + AgJ$$
$$C_5H_{11}J + AgO.NO = C_5H_{11}O.NO + AgJ$$

hat vor kurzer Zeit Brühl[1] gegeben.

Strecker[2] berichtet bei einer Untersuchung über die Zersetzung des Guanins mit salpetriger Säure, dass sich hierbei Xanthin und eine Nitroverbindung bildet, welche durch Reduktion ebenfalls in Xanthin verwandelt wird.

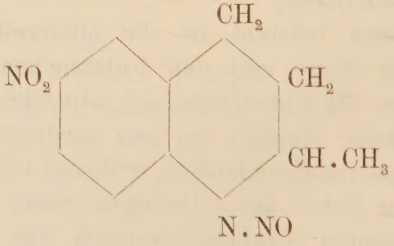
Hübner[3] berichtet Folgendes:

Dimethyl-Anhydrobenzdiamido-nitrotoluolhydroxyd



entsteht, wenn N_2O_3 in die alkoholische Lösung des Hydroxydes eingeleitet wird, so lange die Dämpfe aufgenommen werden. Die Stellung der Nitro-Gruppe ist nicht fixiert worden.

Müller[4] hat Nitrosonitrotetrahydro-Chinaldin als Nebenprodukt bei der Darstellung des Nitrosamins der hydrierten Base erhalten, als er eine verdünnte salzsäure Lösung derselben mit überschüssigem Natriumnitrit behandelte. Ausserdem entsteht Nitrosonitrotetrahydro-Chinaldin, wenn man in die alkoholische Lösung des Tetrahydro-Chinaldins Salpetrigsäure-Anhydrid einleitet.

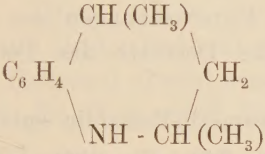


[1] Ber. 31, 1355.
[2] Ann. 118, 116.
[3] Ann. 210, 371.
[4] Ann. 242, 314.

Ferratini[1] stellt aus 2,3-Dimetyltetrahydro-Chinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,CH.CH_3\\NH.CH.CH_3\end{matrix}$ durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Eintragen von 5 Teilen $NaNO_2$ das Nitrosonitroderivat dar:

$$C_{11}H_{13}(NO)(NO_2)N.$$

Denselben Versuch macht Ferratini[2] an 2,4-Dimethyltetrahydro-Chinolin



und erhält das Nitrosonitroderivat von der gleichen empirischen Zusammensetzung:

$$C_{11}H_{13}(NO).(NO_2).N.$$

Ferner erhält er[3] aus 4,4-Dimethyltetrahydro-Chinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\NH.CH_2\end{matrix}>CH_2$ mit Salzsäure und stark überschüssigem Natriumnitrit gleichfalls eine Nitrosonitro-Verbindung.

Ferratini und Müller haben also dieselbe Reaktion, die ich im experimentellen Teil systematisch ausgearbeitet habe, schon einmal ganz zufällig und ohne sich ihrer allgemeinen Anwendbarkeit bewusst zu werden, beobachtet.

Ferner berichten Rügheimer nnd Hoffmann[4], dass Dichlordinitrooxytolu-Chinolin $C_{10}H_5Cl_2(NO_2)_2NO$ beim Einleiten von N_2O_3 in eine Lösung Dichloroxytolu-Chinolin in Vitriolöl entsteht.

Das Methylphenmorpholin, eine sec. hydrierte Base, welcher R. Stoermer und H. Brockerhof[5] durch N_2O_3 Wasserstoff zu entziehen versuchten, giebt damit in

[1] G. 23 [2] 112.
[2] G. 23 [2] 122.
[3] G. 22 [2] 421.
[4] Ber. 18, 2982.
[5] Ber. 30, 1639.

alkoholischer Lösung glatt ein Nitronitrosamin, eine Reaktion, deren Publikation R. Stoermer sich seiner Zeit vorbehielt, und an die anknüpfend die Einwirkung der salpetrigen Säure auf ringförmig aromatische sekundäre Basen genauer studiert werden sollte.

Zum Beweise, dass salpetrige Säure auch auf tertiäre Amine nitrierend einwirken kann, und dass hierbei die Nitro-Gruppen, wie es vorauszusehen ist, in den Kern treten, können die Untersuchungen von W. Michler und H. Pattinson[1] über Derivate des Tetramethylbenzidins dienen.

Das Dinitrotetramethylbenzidin entsteht als gelbroter Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Tetramethylbenzidin in verdünnte Salzsäure eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit zufügt.

$$\begin{array}{l} C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Grimaux und Lefèvre[2] liessen auf Dimethyl-o-anisidin in schwefelsaurer Lösung Natriumnitrit einwirken: es entstand ein Nitroderivat, wobei die Nitro-Gruppe in die p-Stellung trat.

$$C_6H_3 . \overset{1}{N}(CH_3)_2 \overset{4}{NO_2} \overset{6}{(OCH_3)}$$

Dass die salpetrige Säure auf Phenole nitrierend wirkt, ist eine längst bekannte und öfter erwähnte Thatsache; geben doch die Diazo-Verbindungen bei Gegenwart überschüssigen Natriumnitrits nach dem Kochen mit Wasser häufig gelb gefärbte Phenole, was auf die Anwesenheit von nitrierten Produkten hindeutet. Ebenso entstehen bei der direkten Einwirkung von N_2O_3 auf Phenole Dinitrophenole.

---

[1] Ber. 17, 118.

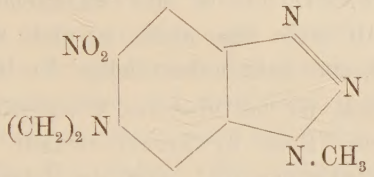
[2] Compt. rend. 112, 727—730.

Schall[1] brachte Phenolnatrium unter Schwefelkohlenstoff mit verflüssigtem Anhydrid — N_2O_4 — zusammen und erhielt o- und p-Nitrophenol nach der Gleichung:

$$2\,NO_2 + C_6H_5ONa = NaNO_2 + C_6H_4NO_2.OH.$$

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylenamidopyrodiazolin berichten Joh. Pinnow und E. Müller[2], dass die salpetrige Säure in der Kälte nur wenig einwirkte. Daher wurde die Base in Eisessig gelöst, Natriumnitrit hinzugefügt und gekocht. Die Amido-Gruppe ist durch Hydroxyl ersetzt worden, und ausserdem in den Benzolkern für Wasserstoff die Nitro-Gruppe eingetreten.

Durch Einwirken von Natriumnitrit auf Methyl-azimido-dimethylanilin unter starker Kühlung erhielt Pinnow[3] ferner Methyl-azimido-nitro-dimethylanilin.



Auch auf p-substituierte Dialkyl-Aniline wirkt nach Pinnow[4] salpetrige Säure ein, und es tritt dabei die Nitro-Gruppe in o-Stellung zur Dimethylamin-Gruppe: so erhielt er bei Einwirken auf Dimethyl-p-toluidin o-Nitrodimethyltoluidin.

Auf dieselbe Weise entsteht aus Nitrodimethylanilin α-Dinitrodimethylanilin.

Als Beispiel von tertiären Basen, wo eine Halogen- oder Sulfo-Gruppe durch eine Nitro-Gruppe mit Hülfe von salpetriger Säure ersetzt worden, können zum Schluss noch die Untersuchungen von C. Wurster und A.

[1] Ber. 16, 1901.
[2] Ber. 28, 155.
[3] Ber. 30, 2857.
[4] Ber. 28, 3041; 27, 3165.

Scheibe[1] und von Michler und Walder[2] angeführt werden. Die Ersteren erhielten bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Bromdimethylanilin neben p-Bromnitroso-methylanilin

$$C_6H_4BrN<\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}$$

auch p-Nitro-dimethylanilin

$$C_6H_4(NO_2)N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Michler und Walder erhielten bei Einwirkung von Natriumnitrit auf Dimethylanilinsulfosäure Mononitrodimethylanilin.

Die Kenntnis der salpetrigen Säure in isoliertem Zustande verdanken wir hauptsächlich Fritsche (1840)[3].

Die salpetrige Säure existiert wohl nur als Anhydrid $N_2O_3 = NO.O.NO$; ob es das dazugehörige Hydrat $HNO_2 = NO.OH$ giebt oder nicht, ist nicht klar erwiesen, jedenfalls ist es eine sehr unbeständige Verbindung.

Das Anhydrid ist bei niederer Temperatur eine tiefblaue Flüssigkeit. Beim Erwärmen zerfällt es in Stickoxyd und Untersalpetersäure[4], nach der Gleichung:

$$N_2O_3 = NO_2 + NO.$$

Auch nach N. O. Witt[5] existiert Stickstofftrioxyd als solches in gasförmigem Zustande garnicht. Der Dampf ist nach ihm nur ein Gemisch von Stickoxyd und Untersalpetersäure. Er leitete zu diesem Nachweise in eine Lösung von Anilin Untersalpetersäure ein, und es entstand

---

[1] Ber. 12, 1816.

[2] Ber. 14, 2176.

[3] Graham-Otto's Anorganische Chemie.

[4] Auch neuere Untersuchungen von Lunge und Porschner zur Kenntnis des Stickstofftrioxydes gaben dieselben Resultate. Chem. Centr. 94. 2. 771.

[5] Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Baden-Baden 1879, 194. — Lehrbuch der Anorg. Chemie von Graham-Otto.

geradeauf eine Verbindung $NO_2.O.N=N.C_6H_5$, salpetersaures Diazobenzol und Wasser:

$$NO_2.O.NO+H_2N.C_6H_5 \text{ gleich:}$$
$$NO_2.ON=N.C_6H_5+H_2O.$$

Wie er darauf statt Untersalpetersäure die Dämpfe von Salpetrigsäureanhydrid anwandte, entstand dieselbe Verbindung, und es entwich Stickoxyd.

Dass das Salpetrigsäureanhydrid ein Gemisch von Stickoxyd und Untersalpetersäure ist, findet seine Bestätigung auch in den Spectraluntersuchungen von Brewster[1]. Er fand im Spectrum der Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids 21 feinere und 6 dickere Absorptionslinien. Diese Linien stimmen mit denen des Untersalpetersäuredampfes genau überein. G. Lunge[2] hat genau untersucht, wieviel Salpetrigsäureanhydrid und Untersalpetersäure sich bei der Einwirkung verschieden concentrierter Salpetersäure auf Stärke und arsenige Säuren bilden. Er fand, dass das entwickelte Gasgemisch aus einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 bis 1,35 fast frei von Untersalpetersäure war, das dann mit steigendem spez. Gewicht der Gehalt der entwickelten Gase an Untersalpetersäure zunahm und bei einer Säure vom spez. Gewicht 1,50 100 Mol. N_2O_3 auf 903 Mol. N_2O_4 kamen.

In der für vorliegende Untersuchungen angewandten salpetrigen Säure, die durch Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 auf arsenige Säure entstanden war, waren also beträchtliche Mengen von Untersalpetersäure vorhanden, und man kann wohl annehmen, dass letztere die nitro-nitrosierende Wirkung hervorrief.

Die Untersalpetersäure hat nach Sainte Claire-Deville und L. Troost[3] bei niederer Temperatur die Molekulargrösse N_2O_4 und diese nimmt bei steigender Tem-

[1] Graham-Otto's Anorganische Chemie.
[2] Graham-Otto's Anorganische Chemie.
[3] Compt. rend. 64, 237.

peratur allmählich bis auf die Hälfte ab, so dass dem Oxyd bei 150° C die Molekulargrösse NO_2 entspricht.

Von neueren Wirkungsweisen des N_2O_3 seien hier noch die Versuche Bamberger's[1] angeführt, der bei Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Quecksilberphenyl ausser der nach folgendem Hauptprozess:

I. $Hg(C_6H_5)_2 + 2(N_2O_3) = HgC_6H_5 . NO_3 + C_6H_5 . N_2 . NO_3$

verlaufenden Bildung von Merkuriphenylnitrat und Diazobenzolnitrat noch einen Nebenprozess beobachtete, der sich nach der Gleichung:

II. $Hg(C_6H_5)_2 + N_2O_4 = HgC_6H_5 . NO_3 + C_6H_5 . NO$,

abspielte, also Merkuriphenylnitrat und Nitrosobenzol lieferte.

Auch in diesem Fall hat das Salpetrigsäureanhydrid sich in Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd gespalten, und diese beiden Dissociationsprodukte haben dann im Sinne der Gleichung I und II gewirkt.

Zum Beweise, dass nach der Formel II N_2O_4 allein auf Quecksilberphenyl eingewirkt hat, liess Bamberger das letztere in reinem Zustande auf Quecksilberphenyl einwirken. Es ergab sich bei dieser Untersuchung, dass in diesem Falle wirklich nur Merkuriphenylnitrat und Nitrosobenzol entstanden waren und sich von Diazobenzonitrat keine Spur vorfand.

Nach den von mir angestellten Versuchen verhielt sich nun N_2O_3 gegenüber ringförmigen sekundären aromatischen Basen, wie ein Gemisch von N_2O_4 und 2 NO, denn es liess sich darthun, dass reines N_2O_4 dieselben Produkte lieferte, wie N_2O_3.

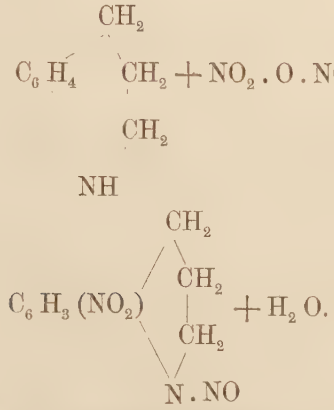
Es würde sich also die Einwirkung von N_2O_4 auf Tetrahydro-Chinolin derartig gestalten, dass das mittlere

$$\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ O \\ | \\ NO \end{matrix}$$

Sauerstoffatom sich mit dem Wasserstoffatom des

[1] Ber. 30, 507.

Stickstoffs und einem im Benzolkern an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatom in o- oder p-Stellung zu Wasser verbindet, und zugleich eine Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom und die Nitrosogruppe an den Stickstoff tritt.



Ob dieses gleichzeitig geschieht oder nicht, will ich dahingestellt sein lassen. Ich glaube, Letzteres ist der Fall, da ich beinahe jedesmal erst die Bildung einer öligen Substanz wahrnahm, die das Nitrosamin darstellen würde.

Zuweilen erfolgt die Bildung des Nitronitrosamins aber auch so überraschend schnell, dass man einen gleichzeitigen Eintritt von NO und NO_2 anzunehmen geneigt sein könnte. Will man dies nicht gelten lassen, so könnte man sich die nitrierende Wirkung der salpetrigen Säure so vorstellen:

$$C_9H_{10}N.NO + NO_2ONO = C_9H_9(NO_2)N.NO + NO.OH.$$

Experimenteller Teil.

Darstellung von Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrahydro-Chinolin.

$C_9 H_9 N_3 O_3$.

Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin ist früher nicht direkt dargestellt worden, sondern aus dem Nitrosamin $C_9 H_{10}$ (NO) N durch Schütteln mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser. Es bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 137°—138° C[1].

Ich liess in einen Rundkolben, der mit arseniger Säure gefüllt war, gew. conc. Salpetersäure tropfenweise zufliessen. Die sich entwickelnde salpetrige Säure leitete ich durch eine Waschflasche, die gekühlt wurde, um mitgerissene Salpetersäure zurückzuhalten, und liess die so gereinigte salpetrige Säure auf 10 g käufliches Tetrahydro-Chinolin, das mit 20 g Wasser versetzt war, einwirken.

Es bildete sich nach 2 Stunden eine Krystallausscheidung von Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin, die mit Nitrosamin verunreinigt war. Dieses Produkt wurde nun auf Thonplatten gebracht, in welche das ölige Nitrosamin einzog. Die Nitrosonitro-Verbindung blieb krystallinisch zurück, sie wurde in heissem Alkohol gelöst, mit Tierkohle

[1] L. Hoffmann und Königs, Ber. 16, 730.

aufgekocht und fiel nach Abfiltrieren der Tierkohle beim Erkalten des Alkohols in schönen gelben Krystallen aus, mit dem Schmelzpunkt 137°—138° C Ausbeute gut.

Noch glatter verliefen die Versuche beim Einleiten von salpetriger Säure in Tetrahydro-Chinolin, das in 2,5 Vol. Alkohol gelöst war. Ich erhielt auf diese Weise nach zweistündigem Einleiten in 10 g Tetrahydro-Chinolin direkt ein schön krystallisiertes Produkt, das nicht mit Nitrosamin verunreinigt war.

Nach vielfachem Umkrystallisieren aus Alkohol fand ich, dass ich es mit zwei Körpern zu thun hatte, welche sich durch ihre Farbe und Krystallisation unterschieden. Dieses Krystallgemisch wurde nun durch fraktionierte Krystallisation von einander geschieden, was gelang, weil beide Produkte in Alkohol ungleich löslich sind. Es wurde das Produkt zu diesem Zweck in viel Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten krystallisierte zuerst eine Nitrosonitro-Verbindung in hellgelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt allmählich in die Höhe ging und schliesslich bei 154°—155° C konstant wurde. Aus der alkoholischen Mutterlauge krystallisierte darauf langsamer ein zweites Nitrosonitro-Produkt in dunkleren derben Nadeln aus, mit dem Schmelzpunkt 99°—100° C.

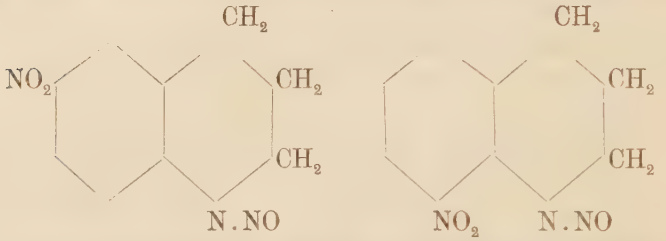
Das Umkrystallisieren wurde so oft vorgenommen, bis kein hochschmelzendes Produkt mehr in der Mutterlauge vorhanden war.

Ich kann somit wohl annehmen, dass das nach Ber. 16, 730 erhaltene Nitrosonitro-Produkt mit dem Schmelzpunkt 137°—138° C mit meinem ersterhaltenen Krystallgemisch übereinstimmt und somit kein einheitliches Produkt darstellt.

Die Analysen der beiden durch fraktionierte Krystallisation erhaltenen Produkte ergaben, dass man es hier mit 2 Isomeren zu thun hat, von denen — nach den allgemeinen Annahmen über Schmelzpunktregelmässigkeiten bei o- und p-Verbindungen — die Verbindung mit dem

Schmelzpunkt 154°—155° C als p-, die mit dem Schmelzpunkt 99°—100° C als o-Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin angesehen wurden.

Der Eintritt einer NO_2-Gruppe in die meta-Stellung darf wohl als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden.



Die p-Verbindung erhielt ich stets in beliebiger Menge, von der o-Verbindung dagegen war nur wenig entstanden, oft trat diese Verbindung nur in ganz geringen Spuren auf und war auch wegen des leichteren Krystallisierens der p-Verbindung sehr viel schwerer rein zu erhalten.

Die Kohlenwasserstoff-Analyse war bei dieser Verbindung eine recht schwierige, nach mehrfachen Wiederholungen gab sie für die p-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 154°—155° C folgende Resultate:

0,2128 g Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4095 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,17 %	52,44 %
H = 4,34 %.	3,57 %.

Die Stickstoff-Analyse ergab für denselben Körper

0,2178 g Substanz bei 767 mm Barometer und 14° Celsius 21,1 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0113067 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,28 %.	20,63 %.

Die Kohlenwasserstoff-Analyse ergab für die o-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 99°—100° C Folgendes:

0,1212 g Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2321 g CO_2 und 0,0504 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,17 %	52,22 %
H = 4,34 %.	4,62 %.

Die Stickstoff-Analyse ergab für dieselbe Verbindung bei 0,1410 g Substanz, 775 mm Barometer, bei 13° C 23,7 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,012071 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,28 %.	20,29 %.

Ein weiterer Versuch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Tetrahydro-Chinolin verlief nicht so günstig. Das Produkt war anfangs stark verunreinigt, durch Umkrystallisieren erhielt ich die p-Verbindung.

Einwirken von N_2O_4 und NO_2 auf Tetrahydro-Chinolin.

Zur Klarlegung der Thatsache, dass reines N_2O_4, eingeleitet in eine sekundäre Base, eine Nitrosonitro-Verbindung zu geben vermag, erhitzte ich eine mit Thon umgebene Retorte, die mit völlig getrocknetem Bleinitrat beschickt war. Die sich entwickelnden roten Dämpfe verflüssigte ich im Gasverdichtungsrohr mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz.

I. Versuch: N_2O_4 direkt in 2 g Tetrahydro-Chinolin eingegossen. — Es entstand eine sehr heftige Reaktion, wobei sich eine dunkle ölige Substanz bildete, die beim Stehen allmählich erstarrte. Auf Thonplatten gebracht und umkrystallisiert, hatte die Verbindung den Schmelzpunkt ca. 138° C.

II. Versuch: 2 g Tetrahydro-Chinolin in wasserfreiem Äther aufgelöst und N_2O_4 langsam dazugegossen. — Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wie beim I. Versuch, nur nicht so stürmisch.

III. Versuch: Einleiten der durch Glühen von Bleinitrat entstandenen roten Dämpfe von NO_2 in Tetrahydro-Chinolin. Auch bei diesem Versuch erhielt ich ein Gemisch von p- und o-Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin.

Aus diesen Versuchen geht wohl mit Sicherheit hervor, dass die Einwirkung des N_2O_3 so verläuft, dass N_2O_3 in gleiche Mol. NO_2 und NO gespalten wird und die Untersalpetersäure als N_2O_4 zur Geltung kommt.

Danach würde folgende Umsetzungsgleichung anzunehmen sein:

$$C_9H_{10}.NH + \begin{matrix} NO_2 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ NO \end{matrix} = C_9H_9(NO_2).N.NO + H_2O.$$

Darstellung von Nitrosotetrahydro-Chinolin und Umwandlung in Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin.

Das mit Salzsäure angesäuerte Tetrahydro-Chinolin wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit behandelt. Es entstand das Nitrosamin als ein schweres gelbes Öl, in welches ich salpetrige Säure einleitete. Nach kurzer Zeit entstand eine Trübung, die von suspendierten Krystallen herrührte. Ich liess die mit salpetriger Säure gesättigte Lösung über Nacht stehen, und es krystallisierte das Gemisch der Nitrosonitro-Verbindungen in schönen gelben Krystallen aus. Schmelzpunkt 137°—138° C.

Hieraus folgt wohl die Umsetzungsgleichung:

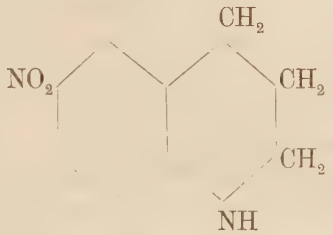
$$C_9H_{10}N.NO + NO_2.O.NO =$$
$$C_9H_9(NO_2)N.NO + NO.OH.$$

Versuche zur Darstellung von Dinitro- resp. Dinitronitrosotetrahydro-Chinolin-Verbindungen durch längeres Kochen mit der berechneten Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,17 misslangen. Es bildete sich stets ein harziges Produkt, das nach Umkrystallisieren wohl einen andern, um 20° niederen Schmelzpunkt hatte; die

Kohlenwasserstoff- und Stickstoff-Analysen ergaben aber, dass man es wieder mit einem Nitrosonitro-Produkt zu thun hatte, und dass der Schmelzpunkt infolge von Verharzung heruntergegangen war.

Darstellung von o- und p-Nitrotetrahydro-Chinolin durch Abspalten der Nitroso-Gruppe.

2 g p-Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin wurden mit überschüssiger 38 % Salzsäure so lange erhitzt, bis die in ein Reagensglas mit aufgelöstem Eisensulfat geleiteten Dämpfe keine Braunfärbung mehr hervorriefen. Die Lösung wurde sodann in Wasser gegossen, wobei die p-Nitro-Verbindung ausfiel ohne Neutralisation von Soda oder Natronlauge. Ausbeute 1,7 g.



Die p-Nitro-Verbindung bildet gelbe Nadeln, die einen bläulich metallischen Glanz haben, mit dem Schmelzpunkt 163°—164° C.

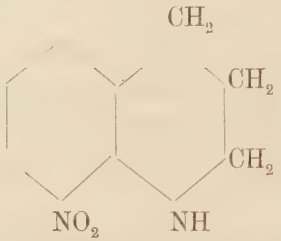
Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,1820 g Substanz bei 766 mm Barometer, 14° C 23,6 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0118605 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,73 %.	15,38 %.

In gleicher Weise verlief die Abspaltung der Nitroso-Gruppe durch Kochen mit Salzsäure bei der o-Nitrosonitro-Verbindung. Die Ausbeute war jedoch keine so gute, wie bei der p-Verbindung, da ich zur völligen Ausfällung der Nitro-Verbindung aus der salzsauren Lösung noch Natronlauge hinzusetzen musste. Dabei verschmierte

das Produkt teilweise, und es bedurfte mehrfachen Umkrystallisierens, bis ich den Schmelzpunkt 82°—83° C als constanten erhielt.



Das o-Nitrotetrahydro-Chinolin krystallisiert in leuchtend roten Nadeln.

Ein nachträglicher Versuch ergab, dass nach längerem Stehen auch die o-Nitro-Verbindung, ebenso wie die p-Nitro-Verbindung nur auf Zusatz von Wasser ausfällt, wobei bei der p-Verbindung mehr Wasser angewendet werden musste. Es sind also beide Verbindungen nur schwache Basen.

Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,1171 g Substanz, bei 762 mm Barometer, 17° C 16 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,016363 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,73 %.	15,89 %.

Abspalten der Nitroso-Gruppe durch Alkohol.

1 g der o-Nitronitrosotetrahydro-Chinolin-Verbindung wurden mit circa 10 g 96 % Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und 12 Stunden lang in einem Wasserbade auf 85° C erhitzt. Schon bei dieser Temperatur rötete sich die alkoholische Lösung, und der Körper krystallisierte in roten Krystallen aus, die aber noch nicht ganz den Schmelzpunkt der Nitro-Verbindung erreicht hatten. Zur völligen Umwandlung in die Nitro-Verbindung wurde die Schiessröhre noch einmal auf 100° C erhitzt, wobei sich die Nitrosonitro-Verbindung völlig in die Nitro-Ver-

bindung verwandelt hatte. Derselbe Versuch wurde bei der p-Nitronitroso-Verbindung wiederholt. Zu diesem Zwecke wurde 1 g Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin mit circa 10 g Alkohol in einem Rohr eingeschmolzen und auf 85° C 12 Stunden lang erhitzt.

Dabei fand keine Veränderung statt, das auskrystallisierte Produkt hatte den Schmelzpunkt 155° C behalten. Zum zweiten Male eingeschmolzen, wurde die alkoholische Lösung im Schiessofen auf 130° C erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war ein deutlicher Geruch nach Äthylnitrit wahrnehmbar, jedoch war der Schmelzpunkt noch nicht derselbe, wie er für die p-Nitro-Verbindung gefunden war.

Zum zweiten Mal auf 130° C erhitzt und umkrystallisiert, wurde der Schmelzpuukt = 163°—164° C, und somit war die Umwandlung in die p-Nitro-Verbindung völlig eingetreten.

Dies ungleiche Verhalten der o- und p-Verbindung Alkohol gegenüber lässt sich dadurch erklären, dass bei der o-Verbindung die Nitroso-Gruppe, ihrer benachbarten Stellung zur Nitro-Gruppe wegen, beweglicher ist, sich also leichter abspalten lässt, wie es bei der p-Verbindung der Fall, wo die Nitroso- von der Nitro-Gruppe räumlich weiter entfernt ist.

Man kann diese Versuche über die verschieden leichte Abspaltbarkeit der Nitroso-Gruppe für die Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin-Verbindungen mithin wohl als Bestätigung der Thatsache hinstellen, dass die Verbindung mit dem Schmelzpunkt 154°—155° C wirklich eine p-, diejenige mit dem Schmelzpunkt 99°—100° C die o-Verbindung darstellt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrahydro-p-Toluchinolin.

$C_{10} H_{13} N$.

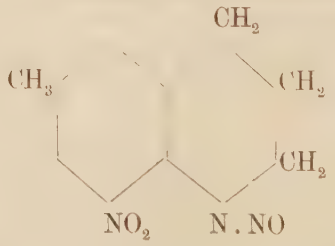
Das p-Toluchinolin wurde anfangs von mir nach der Skraup'schen Synthese aus 24 g Nitrobenzol, 38 g

p-Toluidin, 120 g Glycerin und 100 g concentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Später arbeitete ich nach der von Knueppel[1] verbesserten Skraup'schen Synthese, bei welcher man statt des Nitrobenzols Arsensäure als Oxydationsmittel benutzt, und wobei ich eine bedeutend grössere Ausbeute und ein reineres Präparat erzielte. — Das Hydrieren nahm ich in der von Eug. Bamberger und P. Wulz[2] beschriebenen Weise mit Zinn und 38 %iger Salzsäure vor, indem ich das Reduktionsmittel im bedeutenden Überschuss anwandte. Das durch die Wasserdämpfe übergetriebene Destillat war nach Ausäthern zwar noch ölig, doch brauchte ich es nicht zum zweiten Mal zu reducieren, wie Bamberger, sondern es erstarrte, in einer Krystallisierschale mit dem Glasstab gerieben und auf eine gekühlte Thonplatte gebracht, zu weissen atlasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 38° C.

5 g Tetrahydro-p-Toluchinolin wurden in Alkohol gelöst und in die gekühlte alkoholische Lösung in der früher beschriebenen Weise salpetrige Säure eingeleitet. Nach einer halben Stunde fiel die Nitrosonitro-Verbindung in schönen gelben Krystallen aus, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 122° C. hatten. Die Ausbeuten waren gut.

Da die p-Stellung bei diesem Körper schon durch die Methylgruppe besetzt ist, so wird vermutlich die Nitro-Gruppe in o-Stellung zum Stickstoff treten.



[1] Ber. 29, 703.
[2] Ber. 24, 2067.

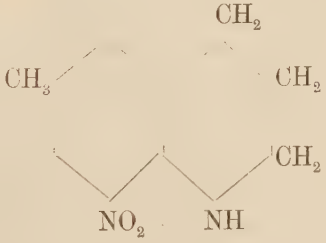
Das Analysieren dieses Körpers machte Schwierigkeiten, da der Stickstoff wiederholt explosionsartig entwich und die Gummikorken aus der Verbrennungsröhre trieb, oder teilweise als Stickoxyd in den Eudiometer gelangte und so erhebliche Fehler hervorrief. Daher wurde bei den Stickstoff-Analysen vor die Kupferspirale noch eine Silberspirale gelegt, und die Substanz selbst, mit Kupferoxyd vermischt, in einer engeren Glasröhre fein verteilt und letztere in die Verbrennungsröhre geschoben.

0,1323 g Substanz ergaben bei 757 mm Barometer, 12° C 12 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,011728 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,00 %.	19,06 %.

Abspalten der Nitroso-Gruppe durch Alkohol.

Schon bei dem ersten Einleiten von salpetriger Säure in Tetrahydro-p-Toluchinolin bemerkte ich, dass sich die alkoholische Lösung allmählich rötete. Ich filtrierte die gelben Nitrosonitro-Krystalle ab und liess die Mutterlauge einige Zeit stehen. Aus derselben krystallisierte allmählich ein neues Produkt aus in derben dunkelroten Krystallen mit dem Schmelzpunkt 103°—105° C, dem, wie das Folgende ergab, diese Constitution zukommt:



Die Stickstoff-Analyse ergab für

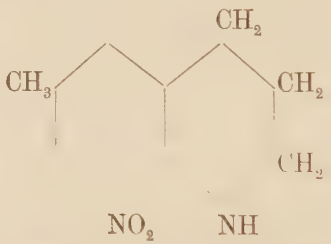
0,0847 g Substanz bei 762 mm Barometer, 21° C 11 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0114157 g N.

Berechnet:	Gefunden:
für Nitrotetrahydrotoluchinolin	
N = 14,63 %.	14,82 %.

Diese Beobachtung führte mich zuerst darauf hin, dass die Nitroso-Gruppe mit Alkohol abspaltbar sei, und die Nitro-Verbindung nicht, wie ich erst annahm, primär neben Nitrosonitrotetrahydro-p-Toluchinolin entstanden sei.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke 1 g Nitrosonitrotetrahydro-p-Toluchinolin mit dem Schmelzpunkt 122° C mit überschüssigem Alkohol am Rückflusskühler und beobachtete sehr bald die eintretende intensive Rotfärbung, die ich flüchtig auch schon beim Umkrystallisieren der Nitrosonitro-Krystalle aus Alkohol bemerkt hatte.

Nach 3 Stunden wurde die schon dunkelrote alkoholische Lösung in einer Glasschale zum Auskrystallieren gebracht, und ich erhielt dieselbe rote Nitro-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 103°—105° C.



Durch diese Beobachtung veranlasst, machte ich die schon früher beschriebenen Versuche des Abspaltens der Nitroso-Gruppe vermittelst Alkohol an o- und p-Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin und fand die Bestätigung der Thatsache, dass in dem Fall, wo die Nitro-Gruppe in o-Stellung zur Nitroso-Gruppe steht, letztere bedeutend leichter abzuspalten sei, als in der p-Stellung.

Nebenbei sei noch bemerkt, dass ich nach Einleiten von salpetriger Säure in Tetrahydro-p-Toluchinolin aus der Mutterlauge neben dem besprochenen Nitro-Produkt mit dem Schmelzpunkt 103°—105° C noch eine Verbindung

in weissen federartig zusammengesetzten Krystallen erhielt, die den Schmelzpunkt 67° C hatte und sich ebenfalls als ein Nitro-Produkt auswies.

Auch diese Verbindung ist wahrscheinlich aus einer primär gebildeten NO_2—NO-Verbindung durch die Behandlung mit C_2H_5OH entstanden.

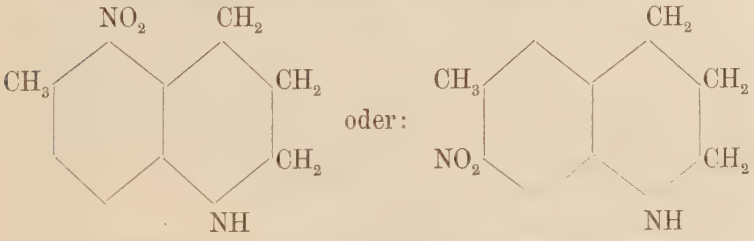
Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,0693 g Substanz bei 764 mm Barometer, 21° C 9 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0.0114464 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,63 %.	14,86 %.

Leider war die Ausbeute eine so geringe, und gelang es mir trotz wiederholter Versuche nicht mehr, diese Verbindung zu erhalten, so dass ich von weiteren Versuchen zur Klarlegung der Constitution dieses Körpers absehen musste.

Aus der Leichtlöslichkeit in Salzsäure und schwierigen Ausfällung, welche erst durch Soda bewirkt wurde, erkannte ich, dass man es mit einer stärkeren Base zu thun hat, wie bei der o-Nitro-Verbindung, die, in Salzsäure gelöst, schon auf Zusatz von Wasser ausfällt.



Vielleicht ist hier ausnahmsweise die NO_2-Gruppe in die m-Stellung getreten.

Rückverwandlung der Nitro-Verbindung mit Schmelzpunkt 103°—105° C in die Nitrosonitro-Verbindung.

Ebenso leicht, wie die Nitroso-Gruppe sich in der Tetrahydro-p-Toluchinolin-Verbindung durch Erhitzen mit Alkohol abspalten liess, liess sich dieselbe wieder einführen. Zu diesem Zwecke wurden 0,5 g von der roten Nitro-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 105° C in rauchender Salzsäure aufgelöst und mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit behandelt.

Sofort schied sich beim Einschütten der Natriumnitritkrystalle und Umschütteln die Nitrosonitro-Verbindung in gelben Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol denselben Schmelzpunkt hatte, wie das Ausgangsmaterial, nämlich 122° C.

Abspalten der Nitroso-Gruppe durch Salzsäure.

In gleicher Weise, wie beim Nitrosonitrotetrahydro-Chinolin verlief die Abspaltung der Nitroso-Gruppe durch Salzsäure.

3 g Nitrosonitrotetrahydro-p-Toluchinolin wurden in überschüssiger Salzsäure gelöst und erhitzt, bis der in eine Eisensulfatlösung eingeleitete Dampf keine Braunfärbung mehr hervorrief. In Wasser gegossen, fiel die Nitro-Verbindung sofort in schönen dunkelroten Krystallen aus, die nach Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 105° C ergaben.

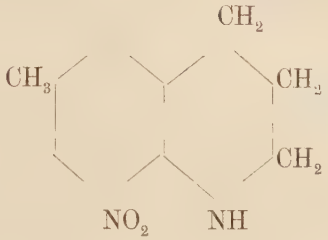
Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,0718 g Substanz bei 765 mm Barometer, 21° C 9,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0114771 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,63 %.	14,70 %.

Wir haben es hier also mit demselben Nitro-Körper zu thun, den ich durch Abspalten der Nitroso-Gruppe

mit Alkohol erhalten hatte und der sich als schwächere Base erwies.



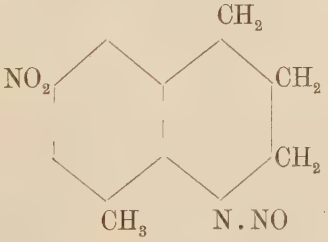
Einwirken von salpetriger Säure auf Tetrahydro-o-Toluchinolin.

$C_{10}H_{13}N$.

Das o-Toluchinolin wurde gleichfalls nach der Knueppel'schen Methode aus 66,5 g Arsensäure, 130 g Schwefelsäure, 140 g Glycerin und 50 g o-Toluidin hergestellt; auch hier war die Ausbeute eine sehr gute.

In gleicher Weise wurde die Reduktion nach Bamberger und Wulz[1] mit Zinn und Salzsäure im Überschuss vorgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Öl aus dem Destillat ausgeäthert. Sdp. = 255°—257° C.

5 g Tetrahydro-o-Toluchinolin wurden mit Alkohol versetzt und eine Stunde lang salpetrige Säure eingeleitet. Es schied sich zuerst ein schweres Öl ab, das sich nicht mit Alkohol mischte, und daraus krystallisierte dann die Nitrosonitro-Verbindung in kleinen hellgelben Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 100°—102° C hatten.



[1] Ber. 24, 2061.

Bei noch längerem Einleiten gelang es mir dann, die Krystalle schon während des Einleitens zu erhalten. Sie sind in Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol + Benzol.

Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,1234 g Substanz bei 758 mm Barometer, 22° C 21 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0112982 g N.

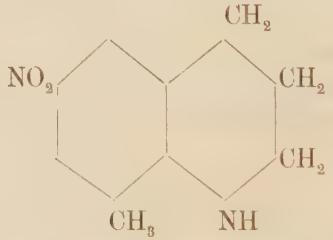
Berechnet:	Gefunden:
N = 19,00 %.	19,30 %.

Hier ist nur eine einzige Verbindung entstanden, wenigstens konnte das Auftreten eines Isomeren nicht beobachtet werden.

Abspalten der Nitroso-Gruppe durch Salzsäure.

3 g der Nitrosonitrotetrahydro-o-Toluchinolin-Verbindung wurden in der früher beschriebenen Weise kurze Zeit mit rauchender Salzsäure erhitzt und darauf die salzsaure Lösung in Wasser gegossen. Ohne Zusatz von Soda schied sich die Nitro-Verbindung in gelben Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren schwachen metallischen Glanz und den Schmelzpunkt 142° C zeigten.

Die p-Nitro-Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und eine schwache Base.



Die Sticksstoff-Analyse ergab für

0,0937 g Substanz bei 770 mm Barometer, 20° C 12,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,011594 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,63 %.	15,09 %.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrahydro-Chinaldin (α-Methyl-Chinolin).

$C_{10}H_{13}N$.

Das käufliche Chinaldin wurde mit überschüssigem Zinn und Salzsäure hydriert, alkalisch gemacht, mit Dampf übergetrieben und mit Äther extrahiert. Das Tetrahydro-Chinaldin ist ein gelbes Öl, das bei 246°—248° C siedet nach Döbner und von Miller[1]. In Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich.

5 g Tetrahydro-Chinaldin wurden in Alkohol gelöst, und in die mit Eis gekühlte Lösung salpetrige Säure eingeleitet.

Nach 20—25 Minuten schied sich eine Nitrosonitro-Verbindung in zitronengelben Krystallen aus.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt 152°—153° C. Diese Verbindung stimmt mit dem von Müller erhaltenen und in der Einleitung besprochenen Nitrosonitro-Körper überein, der ebenfalls den Schmelzpunkt 152° C hatte. In Alkohol ist diese Base aber nicht ganz unlöslich, leicht löslich in Äther und Benzol.

Die Stickstoff-Analyse ergab für die Nitrosonitro-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 152°—153° C für 0,1360 g Substanz bei 758 mm Barometer und 20° C 23 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0113999 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,00 %.	19,27 %.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge liess ich langsam verdunsten und erhielt aus derselben spurweise noch eine zweite Nitrosonitro-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 105°—107° C.

Die Krystalle waren etwas dunkler gelb gefärbt, wie diejenigen mit dem Schmelzpunkt 152°—153° C.

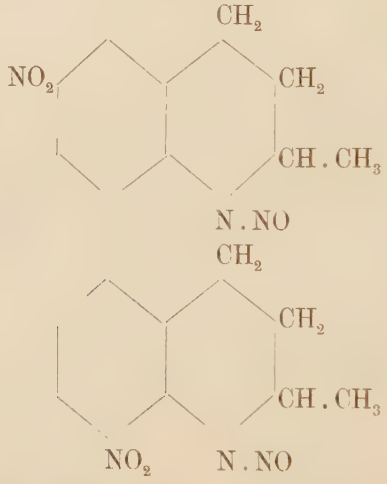
Die Stickstoff-Analyse ergab für den Nitrosonitro-

[1] Ber. 16, 2467.

Körper mit dem Schmelzpunkt 105°—107° C für 0,0804 g Substanz bei 758 mm Barometer, 18° C 13,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,015196 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,00 %.	N = 19,34 %.

Aus den Analysenresultaten ist also ersichtlich, dass man es hier mit Isomeren zu thun hat, was in diesem Fall auch erklärlich ist, da die o- und p-Stellung unbesetzt ist, mithin die Nitro-Gruppe sich dort leicht anlagern konnte. Die Verbindung mit dem Schmelzpunkt 152° bis 153° C wurde als die p-, die mit dem Schmelzpunkt 105° bis 107° C als die o-Verbindung bezeichnet.

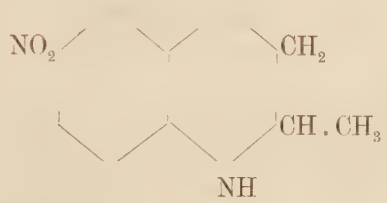


Abspalten der Nitroso-Gruppe mit Salzsäure.

3 g Nitrosonitrotetrahydro-Chinaldin mit dem Schmelzpunkt 152°—153° C wurden in der bekannten Weise mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, bis die in Eisensulfat geleiteten Dämpfe keine Braunfärbung mehr hervorriefen.

In Wasser gegossen, fiel die Nitro-Verbindung nicht aus, sondern erst auf Zusatz von Natronlauge, was die Verbindung als stärker basisch erscheinen liess. Da die Ausbeute eine sehr geringe war, weil das Produkt durch

die Natronlauge stark verschmierte, wiederholte ich den Versuch, erhitzte die Nitrosonitro-Verbindung mit alkoholischer Salzsäure und fällte mit Soda aus. Ich erhielt diesmal die Verbindung nach Umkrystallisieren aus Alkohol in Form von dunklen, schön metallisch blitzenden Krystallen mit dem Schmelzpunkt 130°—132° C.



Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,0705 g Substanz bei 767 mm Barometer, 17° C 8.9 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,011685 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,63 %.	14,76 %.

Die Abspaltung der Nitroso-Gruppe aus der Verbindung mit dem Schmelzpunkt 105°—107° C konnte nicht vorgenommen werden, da die Ausbeute zu gering war für eine Weiterbearbeitung.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydro-Methylketol.

$C_9 H_{11} N$.

Dargestellt wurde die Base durch Erhitzen von Acetonphenylhydrazon mit Chlorzink auf 180° C, Auflösen der braunen Schmelze mit verdünnter Salzsäure und Übertreiben des Präparates mit Wasserdämpfen.

Die Hydrierung wurde nach Jackson[1] mit Zinn und Salzsäure vorgenommen, worauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen übergetrieben und ausgeäthert wurde. Siedepunkt 227°—228° C.

Hydro-Methylketol ist eine starke Base.

[1] Ber. 14, 883.

2 g Hydro-Methylketol wurden in Alkohol gelöst und mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Nach Verlauf von 2 Stunden schied sich ein dunkles Öl ab, das sich mit Alkohol nicht mischte, und aus diesem krystallisierte langsam die Nitrosonitro-Verbindung aus in gelbbraunen bis dunkelbraunen Krystallen. Da diese dunkle Farbe von mehr oder weniger starker Verunreinigung herrührte, musste die Substanz wiederholt auf Thonplatten gebracht und aus Alkohol + Benzol umkrystallisiert werden.

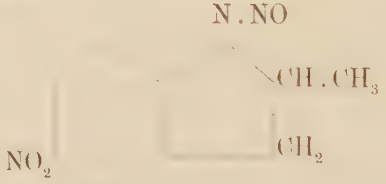
Den völlig gereinigten Körper erhielt ich in gelben Krystallen mit dem Schmelzpunkt 135° C.

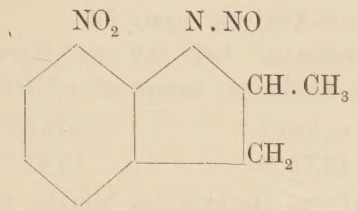
Die Stickstoff-Analyse der Nitrosonitro-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 135° C ergab für 0,0805 g Substanz bei 758 mm Barometer, 19° C 14,4 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,011403 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,28 %.	20,50 %.

In derselben Weise, wie beim Chinaldin, erhielt ich aus der Mutterlauge in sehr geringen Spuren eine zweite Nitrosonitro-Verbindung, die nach vielfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 108° C hatte, dunkelgelbe Krystalle bildete und sich als Isomeres der ersten Verbindung herausstellte.

Die erste Verbindung wurde des höheren Schmelzpunktes halber als p-Verbindung bezeichnet, die zweite als o-Verbindung.





Die Stickstoff-Analyse ergab für die Nitrosonitro-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 108° C bei 0,1595 g Substanz, 762 mm Barometer, 18° C 28 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0115816 g N.

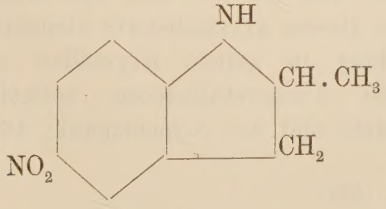
Berechnet:	Gefunden:
N = 20,28 %.	20,33 %.

Abspalten der Nitroso-Gruppe durch Salzsäure.

2 g der Nitrosonitro-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 135° C wurden in überschüssiger Salzsäure so lange erhitzt, bis sich die Krystalle ganz gelöst hatten, und darauf in Wasser gegossen. Auch bei dem Hydro-Methylketol fiel die Nitro-Verbindung erst nach Neutralisation mit Soda völlig aus, ein Zeichen dafür, dass auch das Nitro-Hydro-Methylketol noch eine ziemlich starke Base ist. Natronlauge durfte nicht angewandt werden, da das Produkt völlig verschmierte und nicht zu reinigen war. Auch mit Soda war die Ausbeute keine gute.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt 82° C.

Der Körper krystallisierte in braunen Nadeln, die einen schönen Metallglanz besitzen.



Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,1350 g Substanz bei 769 mm Barometer, 20° C 18 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,011564 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,73 %.	15,41 %.

Auch bei Hydro-Methylketol konnte von der o-Verbindung mit dem Schmelzpunkt 108° C, der sehr geringen Ausbeute wegen, keine Abspaltung der Nitroso-Gruppe vorgenommen werden.

Einleiten von salpetriger Säure in Hydro-Phenylindol.

$C_{14} H_{13} N$.

Das Präparat wurde aus Acetophenonphenylhydrazon, mit Chlorzink auf 170°—180° C erhitzt, dargestellt.

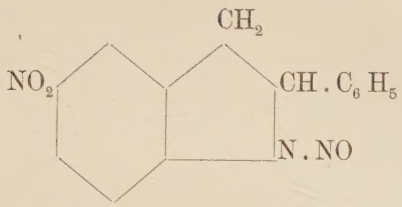
Zu bemerken ist, dass nach Behandeln der so entstandenen Schmelze mit verdünnter Salzsäure und Trocknen des Präparates, letzteres im Vacuum destilliert werden muss, da sich das Phenylindol sonst leicht zersetzt.

Die Hydrierung wurde nach E. Fischer und Schmidt[1] mit Zink und Salzsäure vorgenommen, doch gelang mir dieselbe auch in guter Ausbeute mit Zinn und Salzsäure. Ich erhielt auf diese Weise ein Öl, das, in einer Glasschale mit einem Glasstabe gerieben, bald erstarrte und das gesuchte Hydro-Phenylindol darstellte mit dem Schmelzpunkt 46° C.

2 g Hydro-Phenylindol wurden in Alkohol aufgelöst und salpetrige Säure eingeleitet. Nach Verlauf von einer Stunde bildete sich ein Öl, das sich nicht mit Alkohol mischte. Aus diesem krystallisierte allmählich die Nitroso-nitro-Verbindung in gelben Krystallen aus, die nach Reinigen und Umkrystallisieren hellgelbe, blitzende Krystalle bildete und den Schmelzpunkt 160° C. hatte.

---

[1] Ber. 21, 1075.



Die Stickstoff-Analyse ergab für

0,1053 g Substanz bei 772 mm Barometer, 20° C 14,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0116256 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,61 %	15,67 %

Eine zweite Verbindung, die ein Isomeres darstellen würde, konnte ich nicht finden, trotz wiederholter Versuche und fraktionierter Krystallisation.

Die Abspaltung der Nitroso-Gruppe ist mir bei dieser Verbindung nicht gelungen, obgleich ich mehrfach den Versuch des Abspaltens der Nitroso-Gruppe sowohl durch Kochen mit alkoholischer als auch mit rauchender Salzsäure unternommen habe. Das Produkt verschmierte jedesmal derartig, dass ich auch nach mehrfachem Umkrystallisieren keinen bestimmbaren Körper erhielt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. R. Stoermer ausgeführt. — Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Privatdocent Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Maasse zu teil wurden, auszusprechen.